

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-286439

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 D 53/86	Z A B	B 0 1 D 53/36	Z A B G
A 6 2 D 3/00	Z A B	A 6 2 D 3/00	Z A B
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	A
23/08		23/08	A
23/22		23/22	A
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平9-97154

(22)出願日 平成9年(1997)4月15日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 後口 隆

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 矢田 博英

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 杉本 常実

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素化合物の分解法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、含フッ素化合物（ガス状の含フッ素化合物）、中でもP F Cを連続的に分解できる方法、特に触媒的に連続分解できる方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、ガス状の含フッ素化合物を、4 A族、5 A族、6 A族、7 A族、8族、1 B族、及び3 B族から選ばれる少なくとも一種の金属が担体に担持された触媒の存在下で、分子状酸素及び水と接触させることを特徴とする含フッ素化合物の分解法によって達成される。

【請求項1】 ガラス状の含フッ素化合物を、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、及び3B族から選ばれる少なくとも一種の主属が担体に担持された触媒の存在下で、分子内酸素及び水と接触させることを特徴とする含フッ素化合物の分解法。

【請求項3】担体がアルミナであることを特徴とする 10
請求項1記載の含有酸素化合物の分解法。

【 () () () 1 】

【 () () () 2 】

20

30

【発明が解決しようとする課題】前記のような技術背景に鑑み、本発明は、含フッ素化合物（ガス状の含フッ素化合物）、中でも PF_5 を連続的に分解できる方法、特に触媒的に連続分解できる方法を提供することを課題と

【 0 0 0 5 】

【 0 0 0 6 】

【0007】 PFCエラストマー、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7

【0008】本発明では、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、及び3B族から選ばれた少なくとも一種の金属が担体に担持された触媒の存在下で、前記含フッ素化合物を分子状酸素及び水と接触させることによって、含フッ素化合物の分解が行われる。これらの金属は、その化合物、即ち、ハロゲン化合物（塩化物等）、無機酸塩（硝酸塩、硫酸塩等）、有機酸塩（シュウ酸塩、酢酸塩等）、酸素酸塩、酸素酸、有機金属化合物、酸化物等の形態で担持されていてもよく、また、金属の形態で担持されていてもよい。

【0010】相体上より、 $\theta = 74.4^\circ$ 、 $\delta = 0$

ーアルミナ、 θ -アルミナ等のアルミナが好適に使用される。なお、アルミナの比表面積は $120 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であることが好ましい。アルミナの形状は特に限定されるものではない、反応器及び反応方法に合わせて、粒状、粉末状、ハコカム状など、それぞれに適した形状のものを選ぶことができる。

【0011】前記触媒を調製する方法としては、前記金属のハロゲン化物（塩化物等）、無機酸塩（硝酸塩、硫酸塩等）、有機酸塩（シュウ酸塩、酢酸塩等）、酸素酸、酸素酸塩、錯体（白金錯体等）の水溶液や、前記金属の有機金属化合物の溶液（水溶液又はアルコール等の有機溶剤溶液）を用いて、含浸法、共沈法、イオン交換法、機械的混練法等の通常の方法により、担体に前記金属を担持させる方法が挙げられる。なお、前記金属の担持量は、担体に対して、金属として $0.01 \sim 50$ 重量%、特に $0.01 \sim 20$ 重量%であることが好ましい。得られた触媒は、乾燥後、通常の前処理、即ち、空気中あるいは酸素等の不活性ガス気流中での焼成を行うことが好ましい。この処理はマッフル炉等を用いて行ってもよい。また、反応器（反応管）中で分解反応を始め

る前に数時間行っても差し支えない。なお、焼成温度は $100 \sim 800^\circ\text{C}$ 、特に $400 \sim 700^\circ\text{C}$ であることが好ましい。この温度が十分に高くなると、アルミナの表面積の減少が起こって好ましくない。

【0012】分子状酸素としては、酸素ガスを酸素等の不活性ガスで希釈したものも使用できるが、空気が好適に使用される。分子状酸素の供給量は前記含フッ素化合物中の炭素分（炭素原子）を二酸化炭素及び一酸化炭素に変換するのに十分な量であれば、特に制限されるものではない。即ち、分子状酸素の供給量は、前記含フッ素化合物中の炭素原子に対して、等モル以上、好ましくは

等モルから10倍モル程度である。分子状酸素の供給方法は特に制限されず、例えば、含フッ素化合物と混合して反応器（反応管）に供給する方法などが挙げられる。

【0013】本発明では、分解反応で発生するハロゲン（フッ素及び塩素）を除去するために水が添加される。また、水を添加すると触媒活性が維持されるようになる。水の添加量は前記含フッ素化合物中のハロゲン分（フッ素原子及び塩素原子）と等モル以上、好ましくは等モルから10倍モル程度であればよい。例えば、 C_2F_6 であれば4倍モル以上、好ましくは4～40倍モルであって、 C_2F_4 であれば6倍モル以上、好ましくは6～60倍モル程度であればよい。水の添加方法は特に制限されず、例えば、マイクロメーターを用いて液体として反応器（反応管）に供給する方法、サチュレーターを用いて含フッ素化合物に同化させる方法などが挙げられる。

【0014】本発明の含フッ素化合物の分解は、例えば、前記触媒を充填した反応器（反応管）に、前記含フッ素化合物、分子状酸素及び水の混合ガスを供給するこ

とによって行われる。このとき、反応温度は $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 800^\circ\text{C}$ で、混合ガスの供給速度は 50000 hr^{-1} 以下、好ましくは $100 \sim 10000 \text{ hr}^{-1}$ 程度である。また、反応圧力は $1 \text{ to } 10 \text{ r r}$ の減圧から 100 a t m の加圧まで広い範囲が可能であるが、好ましくは常圧から 10 a t m 程度である。分解反応は流通式又はバッチ式で行うことができるが、簡便であることから前者の流通式が好ましい。また、流通式の場合、固定床、流動床いずれの形態でも反応を行う。

【0015】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、以下の操作は特に記載しない限り常圧下で行った。また、含フッ素化合物（ C_2F_6 ）の転化率は次式により求めた。

【0016】

【数1】

$$\text{C}_2\text{F}_6 \text{ の 転化率 (\%)} = \frac{\text{C}_2\text{F}_6 \text{ 供給量} - \text{C}_2\text{F}_6 \text{ 残存量}}{\text{C}_2\text{F}_6 \text{ 供給量}} \times 100$$

【0017】実施例1

パラジウムアンミン錯体 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ （ 0.01 g ）を蒸留水（ 30 g ）に溶解し、この溶液に市販の粒状の γ -アルミナ（ 10 g ）を加えた後、ロータリーエボラレーターを用いて 60°C で減圧乾固した。得られた触媒（ 5.0 ml ）を 100°C で乾燥した後、内径 10 mm の石英製反応管に充填し、酸素気流中、 700°C で1時間焼成した。次いで、 C_2F_6 ／空気混合ガス（ C_2F_6 ：1容量%）を 20 ml/min で、水を 0.36 g/hr でそれぞれ反応管に供給して同温度で分解反応を行った。出口ガス中の C_2F_6 濃度（ C_2F_6 残存量）をガスクロマトグラフヤーにより分析したところ、 C_2F_6 転化率は反応開始2時間後で49%であった。なお、反応生成物としては、二酸化炭素がガスクロマトグラフヤー及びFID-IRにより確認された。

【0018】実施例2

実施例1において、パラジウムアンミン錯体に代えて塩化白金酸 $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$ （ 0.01 g ）を用いたほかは、実施例1と同様に触媒を調製して反応を行った。その結果、 C_2F_6 転化率は反応開始2時間後で80%であった。

【0019】比較例1

実施例1において、触媒として、金属を担持させていない γ -アルミナ（ 5.0 ml ）を用いたほかは、実施例1と同様に反応を行った。その結果、 C_2F_6 転化率は反応開始2時間後で21%であった。

【0020】実施例3～11

実施例1において、パラジウムアンミン錯体に代えて、硝酸銅、硝酸鉄、シュウ酸コバルト、硝酸クロム、硝酸

ニッケル、塩化ルテニウム、塩化ジルコニウム、硫酸インジウム、メタバナジウム酸を各0.1g用いたほかは、実施例1と同様に触媒を調製して反応を行った。その結果を表1に示す。

【0021】実施例12、13

実施例1において、パラジウムアンミン錯体に代えて、メタタングステン酸、モリブデン酸を各0.5g用いたほかは、実施例1と同様に触媒を調製して反応操作を行った。その結果を表1に示す。

【0022】実施例14

実施例1において、硝酸クロム(0.1g)を同様に担持した後、パラジウムアンミン錯体[Pd(NH₃), Cl]₂(0.01g)を同様に担持した触媒を用いたほかは、実施例1と同様に反応を行った。その結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	金属成分	C ₂ F ₆ 転化率 %
実施例1	Pd	49
実施例2	Pt	80
比較例1	—	21
実施例3	Cu	40
実施例4	Fe	49
実施例5	Co	38
実施例6	Cr	52
実施例7	Ni	39
実施例8	Ru	47
実施例9	Zr	50
実施例10	In	50
実施例11	V	49
実施例12	W	52
実施例13	Mo	40
実施例14	Cr + Pd	57

* 【0024】

【発明の効果】本発明によれば、入手が容易でかつ比較的安価なアルミナを触媒として用いて、簡便な反応装置において、非常に安定で処理が難しいPFC等の半導体工場でのプラズマCVDのチャンバークリーニングガス等を使用されている含フッ素化合物を連続的に分解することが可能である。この方法は、生成するガスも二酸化炭素等であり、地球環境に極めて優しい、ガス状の含フッ素化合物の処理方法である。

10

*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

識別記号

F I

B 0 1 J 23 26
23 28
23 30
23 42
23 44
23 46
23 72

3 0 1

B 0 1 J 23 26 A
23 28 A
23 30 A
23 42 A
23 44 A
23 46 3 0 1 A
23 72 A

23/74

23/74

A

(72) 発明者 松崎 徳雄
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内